

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адрова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1065, 1965.
 2. R. D. Dine-Hart, W. W. Wright, Makromolek. Chem., 153, 237, 1972.
 3. М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецова, Н. А. Адрова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A16, 2093, 1974.
 4. М. М. Котон, Ю. Н. Сазонов, J. Thermal Analys., 7, 165, 1975.
 5. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Ш. Туячев, М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12, 641, 1970.
 6. М. М. Котон, Высокомолек. соед., A16, 1199, 1974.
 7. О. Я. Федотова, Е. И. Нестерова, В. В. Коршак, М. А. Ильенко, Высокомолек. соед., A15, 1502, 1973.
 8. О. Я. Федотова, Е. И. Нестерова, Г. С. Каретников, Высокомолек. соед., A16, 2571, 1974.
 9. V. L. Bell, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 225, 1976.
 10. Н. А. Адрова, А. М. Дубнова, Н. П. Кузнецова, М. М. Котон, М. И. Бессонов, Г. Н. Симонова, Высокомолек. соед., B16, 710, 1974.
 11. W. L. Dulmage, L. E. Contois, J. Polymer Sci., 28, 275, 1958.
 12. I. Sakurada, K. Kaji, J. Polymer Sci., C31, 1970, 57.
-

УДК 541.64:539.26

ИССЛЕДОВАНИЕ СУБМИКРОСКОПИЧЕСКОЙ ПОРИСТОСТИ ПРЕПАРАТОВ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ

**А. Ш. Гойхман, А. Л. Каллер, Н. П. Мацбора,
М. В. Чупикова**

Изучение пористости щелочной целлюлозы представляет несомненный интерес, так как именно это производное целлюлозы вступает в реакции этерификации. Так, в частности, кинетика реакции щелочной целлюлозы с сероуглеродом помимо прочих условий определяется, по-видимому, как общим числом, так и размерами пор, по которым идет диффузия сероуглерода. Оценка размеров молекулы CS_2 дает значение объема молекулы $99,7 \text{ \AA}^3$ и эффективного сечения $\sim 22 \text{ \AA}^2$. Эта оценка показывает, что транспорт сероуглерода лимитируется субмикроскопическими порами, сечения которых должны составлять десятки квадратных ангстрем. Поры таких размеров обычно составляют незначительную долю общего числа пор и их содержание трудно выявить сорбционными методами. Сорбционные методы оказываются мало пригодными при изучении пористости щелочной целлюлозы, так как требуют специальной подготовки препаратов, а результаты измерения зависят от характера применяемого адсорбата [1—3].

Поры субмикроскопических размеров вызывают интенсивное рассеяние рентгеновых лучей в области малых углов. Это создает благоприятную возможность при изучении пористости щелочной целлюлозы, так как такой метод не требует освобождения препарата от содержащейся в нем щелочи и воды.

В данной работе приведены результаты измерений характеристик пористости для некоторых препаратов щелочной целлюлозы.

Применение малоуглового рассеяния рентгеновых лучей для исследования микрогетерогенности, в частности пористости материалов, основано на зависимости интенсивности рассеяния от геометрических характеристик и общего числа неоднородностей. Для монодисперсной системы с неоднородностями, одинаковыми по форме, справедливо соотношение Гинье

$$j(\phi) = j_0 \exp \left(-\frac{4\pi^2 R^2 \phi^2}{3\lambda^2} \right), \quad (1)$$

где $j(\varphi)$ — интенсивность рассеяния при угле φ ; j_0 — интенсивность падающего пучка; λ — длина волны излучения; R — радиус инерции неоднородности. Для монодисперсной системы угловая зависимость интенсивности в координатах Гинье ($\lg j$, φ^2) является прямой, из наклона которой легко вычисляется R . Для полидисперсной системы спрямление во всей области углов невозможно, и надежно может быть определен лишь минимальный [4–6] или средний радиус [7, 8]. Величину объемной концентрации неоднородностей v_1 получают из анализа кривых малоуглового рассеяния с использованием измерений интенсивности в абсолютных единицах [9, 10].

В уравнениях метода Порода [10] фигурирует величина Q (инвариант Порода), которая при щелевой коллимации определяется выражением

$$Q = \int_0^\infty j(\varphi) \varphi d\varphi \quad (2)$$

Если известна интенсивность, приходящаяся на единицу длины проекции пучка в плоскости регистрации P_s , то величина объемной концентрации неоднородностей v_1 определяется из соотношения

$$Q = k P_s t v_1 (1 - v_1) / (\Delta \rho)^2, \quad (3)$$

где P_s — интенсивность первичного пучка на единицу длины пучка (имп/сек·см); k — константа, связанная с геометрией установки; t — толщина образца; $\Delta \rho$ — разность электронных плотностей между дисперсной фазой ρ_1 и средой ρ_2 ($e/\text{\AA}^3$); $|\Delta \rho| = |\rho_2 - \rho_1|$. Если $v_1 \ll 1$, например $v_1 \approx 10^{-2}$, то из выражения (3) вытекает

$$v_1 \approx \frac{Q}{k P_s t (\Delta \rho)^2} \quad (4)$$

Регистрацию рассеяния осуществляли в малоугловой рентгеновской камере с коллиматором Кратки. Излучение $\text{Cu } K_{\alpha}$, Ni-фильтр, сцинтилляционный счетчик. Геометрия установки отвечает условиям «бесконечно высокой щели».

Измерение величины P_s производили с использованием эталона — пластинки полиэтилена высокого давления — откалиброванного по стандарту Кратки — полиэтилену марки «Луполен» * [11, 12].

Значения P_s на установке с острофокусной трубкой БСВ-11 ($U=40$ кВ, $i=10$ мА) для пучка, пропущенного через Ni-фильтр толщиной 30 мкм и коллиматор с формирующей щелью 100 мкм, составляют от $5 \cdot 10^6$ до $2 \cdot 10^7$ имп/сек·см.

Объектом исследования служили щелочные целлюлозы различных составов, полученные путем мерсеризации сульфитных целлюлоз на опытной установке периодического действия. Концентрация мерсеризационной щелочи изменяли от 120 до 260 г/л. Процесс мерсеризации протекал при температурах 20–28° в течение 2 час. По истечении этого времени осуществлялся отжим до степени отжима 2,7–2,8. Измельчение препаратов производили в измельчителе периодического действия. После отбора пробы определенной навеской щелочную целлюлозу подвергали уплотнению под небольшим постоянным грузом (навеска 0,5 г; уплотнение производили под давлением 0,28 кГ/см²). Уплотненные образцы герметически упаковывали в пакеты из целлофановой пленки и в такой оболочке укрепляли в держателе камеры. Выдерживание упакованного препарата в вакууме $4 \cdot 10^{-2}$ тор в течение нескольких часов не приводит к изменению интенсивности рассеяния.

Диаметры пор. В мерсеризованной целлюлозе минимальный диаметр пор возрастает по сравнению с исходной сульфитной целлюлозой.

Из рис. 1 видны изменения наклона линейной части кривых рассеяния после мерсеризации и предсозревания. Эти процессы сопровождаются интенсивным набуханием и деструкцией целлюлозы (степень полимеризации падает с 860 до 500). Важно отметить, что изменение состава щелочных целлюлоз (содержание α -целлюлозы и щелочи) практически не сказывается на минимальных диаметрах пор.

На рис. 2 показаны значения D_1 и D_2 в зависимости от содержания α -целлюлозы. Значение второго диаметра получено методом касательных [5]. Величины D_1 и D_2 практически постоянны, и их средние значения $D_1=37$ и $D_2=77$ Å. Эти значения находятся в хорошем согласии с данными

* Пользуемся случаем выразить признательность И. И. Перепечко за предоставление пластинки полиэтилена и Н. И. Сосфенову и Л. А. Фейгину за помощь при проведении калибровки эталона.

ми, имеющимися в литературе (особенно по D_1) и полученными сорбционными методами [1, 13, 14].

Объемная концентрация пор. Основной экспериментально определяемой характеристикой при этих измерениях является величина рассеивающей способности — множитель \bar{Q}/kP_{st} из уравнения (1). Порядок этой величины в наших опытах составляет $10^{-3}—10^{-4}$. Такое большое значение рассеивающей способности свидетельствует о том, что основная часть рассеяния обусловлена, несомненно, порами [15—18]. При расчете принято, что $\Delta\rho=0,5\rho_2$. Электронная плотность «среды» ρ_2 может быть оце-

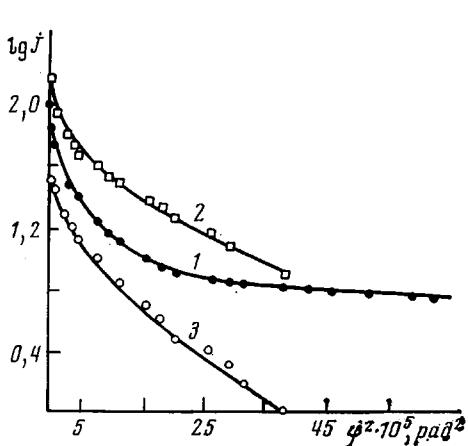


Рис. 1

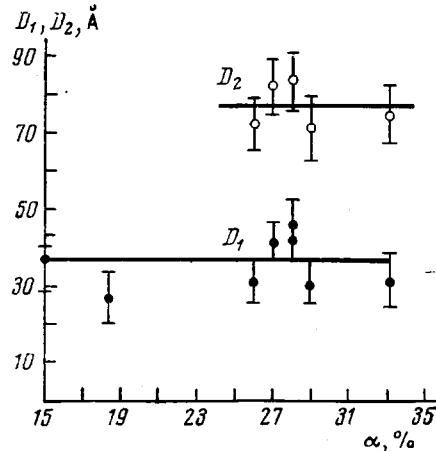


Рис. 2

Рис. 1. Кривые рассеяния в координатах Гинье для исходной немерсеризационной целлюлозы (1) и щелочной целлюлозы после мерсеризации (2) и предохранивания (3)

Рис. 2. Значения диаметров пор D_1 и D_2 для щелочных целлюлоз с различным α

нена из плотности решетки щелочной целлюлозы [15, 19]; $\rho_2=0,490 \text{ e}/\text{\AA}$.

Измерения объемной концентрации пор показали, что для всех изученных щелочных целлюлоз эта величина составляет обычно от одного до нескольких процентов. На величину v_1 оказывают влияние практически факторы, играющие роль в процессе мерсеризации, в особенности продолжительность механического измельчения.

Из рис. 3 видно, что величина \bar{Q} (площадь под кривой) у измельченной щелочной целлюлозы намного больше, чем у неизмельченной, что соответствует возрастанию рассеивающей способности. Такое представле-

Объемная концентрация пор v_1 в щелочных целлюлозах

| Характеристика целлюлозы | Концентрация мерсеризационной щелочи, г/л | T, °C | Степень отжига | NaOH, % | $\alpha, \%$ | Время измельчения, часы | $v_1, \%$ |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------|----------------|--------------|--------------|-------------------------|--------------|
| Сульфитная мерсеризованная целлюлоза | 236 236 | 20—28 20—28 | 2,6 2,8 | 16,3 16,2 | 30,9 30,8 | 2 6 | 1,03 7,40 |
| Сульфитная целлюлоза после двойной мерсеризации | 236; 121 236; 121 | 20—30 20—30 | — — | 14,6 14,9 | 32,8 31,5 | 0 2 | 0,96 1,44 |

ние результатов по рассеянию более убедительно, так как эти кривые вытекают непосредственно из эксперимента и не связаны ни с какими допущениями относительно величины Δh . Значения v_1 для различных щелочных целлюлоз приведены в таблице.

Возрастает концентрация субмикропор и при увеличении концентрации мерсеризационной щелочи. Так, повышение концентрации щелочи от 120 до 260 г/л приводит к возрастанию величины v_1 от 2,17 до 4,05%, $D_1=36-38 \text{ \AA}$.

Таким образом, субмикроскопическая пористость в щелочных целлюлозах в зависимости от обработки может заметно отличаться по таким характеристикам, как объемная концентрация и удельная внутренняя по-

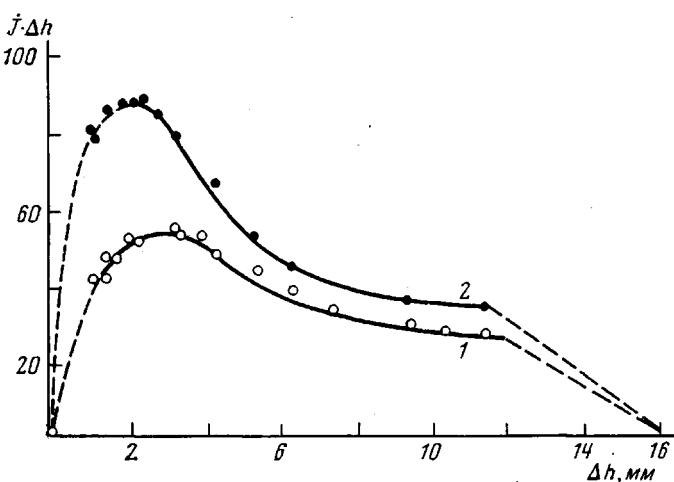


Рис. 3. Кривые рассеяния в координатах $j\Delta h - \Delta h$ для щелочной целлюлозы:

1 — неизмельченная щелочная целлюлоза; 2 — тот же препарат после механического измельчения в течение 2 час.; Δh — высота смещения счетчика над центром пучка

верхность при постоянных минимальных диаметрах пор. Этот факт позволяет трактовать образование субмикроскопических пор в щелочной целлюлозе по аналогии с процессом трещинообразования при механическом нагружении полимеров [20]. Субмикропоры в щелочной целлюлозе возникают вследствие накопления разрывов химических связей (глюкозидных связей) вдоль основной цепи в пределах одного микрофибриллярного элемента, имеющего постоянный диаметр $\sim 40 \text{ \AA}$. Механизм порообразования состоит, по-видимому, в сочетании деструктивных процессов, протекающих при щелочном гидролизе и механическом измельчении.

Неизменность диаметров пор объясняет тот факт, что, несмотря на возрастание времени измельчения, не происходит пропорционального возрастания реакционной способности щелочной целлюлозы.

Киевский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию
7 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Кудлачек, Я. Ружичка, Высокомолек. соед., 4, 1103, 1962.
- Н. И. Кленкова, Ж. прикл. химии, 36, 836, 1963.
- З. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», 1972, стр. 85.
- O. Kratky, Angew. Chemie, 72, 467, 1960.
- В. Стэттон, В кн. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, «Мир», 1966.

6. O. Kratky, Progr. Biophys. and Mol. Biol., 13, 105, 1963.
 7. H. Ruck, Faserforsch. und Textiltechn., 14, 146, 1963.
 8. A. Ш. Гойхман, Н. П. Мацбора, Высокомолек. соед., А15, 1311, 1973.
 9. P. Debye, A. M. Bueche, J. Appl. Phys., 20, 518, 1949.
 10. G. Porod, Kolloid-Z., 124, 83, 1951.
 11. D. L. Weinberg, R. S. J., 34, 691, 1963.
 12. Н. И. Сосченов, Диссертация, 1972.
 13. Я. Ружичка, Л. Кудлачек, Высокомолек. соед., 6, 577, 1964.
 14. Н. А. Козлов, З. Н. Медведь, Эфиры целлюлозы, Владимир, 1969, стр. 75.
 15. P. H. Hermans, D. Heikens, A. Weidinger, J. Polymer Sci., 35, 145, 1954.
 16. D. Heikens, J. Polymer Sci., 35, 139, 1959.
 17. Е. М. Белавцева, Д. Я. Цванкин, Ю. М. Петров, Высокомолек. соед., 6, 684, 1964.
 18. Ch. Ruscher, E. Walenta, Faserforsch. und Textiltechn., 18, 78, 1967.
 19. K. Hess, Holzforschung, 9, 65, 1955.
 20. С. Н. Журков, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Проблемы прочности, 1971, № 2, 45.
-